

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282924  
 (43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.CI.

H01L 31/08  
 C01B 31/02  
 G01J 1/02  
 H01L 27/14

(21)Application number : 2002-082494

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 25.03.2002

(72)Inventor : ARINAGA KENJI

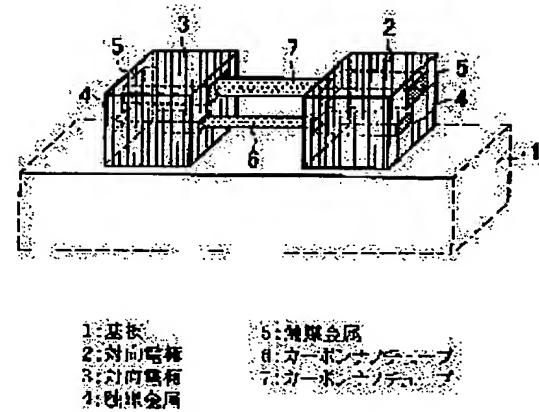
## (54) PHOTO DETECTOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a novel photo detector of a simple configuration which has a high quantum efficiency, and also to provide a method of manufacturing the same.

本発明の原理的構成の説明図

**SOLUTION:** Either carbon nanotubes 6 and 7, each of which has a band gap corresponding to a photosensitive wavelength of specific light, or a combination of the carbon nanotubes 6 and 7 and other components are used as a light receiving section.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-282924

(P2003-282924A)

(43)公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl.  
H 01 L 31/08  
C 01 B 31/02  
G 01 J 1/02  
H 01 L 27/14

識別記号  
101

F I  
C 01 B 31/02  
G 01 J 1/02  
H 01 L 31/08  
27/14

テマート(参考)  
1 0 1 F 2 G 0 6 5  
C 4 G 1 4 6  
R 4 M 1 1 8  
Z 5 F 0 8 8  
K

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2002-82494(P2002-82494)

(22)出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72)発明者 有水 健児

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100105337

弁理士 真鍋 深 (外3名)

最終頁に続く

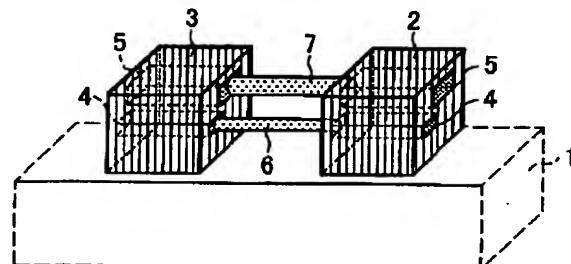
(54)【発明の名称】光検知器及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】光検知器及びその製造方法に関し、量子効率の高い新規で簡単な構成の光検知器を実現する。

【解決手段】特定の光の感光波長に対応するバンドギャップを持つカーボンナノチューブ6、7あるいはその混合物のいずれかを受光部に用いる。

本発明の原理的構成の説明図



1:基板 5:触媒金属  
2:対向電極 6:カーボンナノチューブ  
3:対向電極 7:カーボンナノチューブ  
4:触媒金属

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】特定の光の感光波長に対応するバンドギャップを持つカーボンナノチューブあるいはその混合物のいずれかを受光部に用いることを特徴する光検知器。

【請求項2】上記受光部を、互いに異なった感光波長に対応するバンドギャップを持つ複数のカーボンナノチューブあるいはその混合物のいずれかで構成することを特徴とする請求項1記載の光検知器。

【請求項3】上記受光部を、1次元或いは2次元のいずれかに配置したことを特徴とする請求項1または2に記載の光検知器。

【請求項4】受光部に用いるカーボンナノチューブを、厚さ或いは径のいずれかを制御した触媒金属を有する一対の対向電極間方向に電界を掛けながら成長させ、前記一対の対向電極間に成長したカーボンナノチューブを受光部に用いることを特徴とした光検知器の製造方法。

【請求項5】上記一対の対向電極に設ける触媒金属の厚さ或いは径のいずれかを互いに異なる特定の複数種類の大きさに変化させ、カーボンナノチューブの径を複数種類に変化させることによってバンドギャップを複数種類に変化させたことを特徴とする請求項4記載の光検知器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光検知器及びその製造方法に関するものであり、特に、特定の光の感度波長に対応するバンド・ギャップを有するカーボンナノチューブを受光部として用いた点に特徴のある光検知器及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光検知器、特に赤外線検知器は、受光部に用いるデバイスが限られており、例えば、光を熱的に検知する非冷却型のボロメーターや焦電センサ、或いは、光電変換を用いた冷却量子型のHgCdTeフォトダイオードまたはGaAsのQWIP (Quantum Well Infrared Photodetector) センサ等である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、非冷却型の光検知器の場合、光を熱的に検知するため、応答速度が遅く、高速応答が必要な応用には使用できないという問題がある。

【0004】一方、光電変換を利用した量子型のHgCdTeフォトダイオード、は量子効率が高く、応答速度も早いが、II-VI族化合物半導体であるため、物理的、熱的にもろく、半導体プロセスが難しく、且つ、結晶も高価であるという問題がある。

【0005】さらに、同じく量子型のGaAsのQWIPセンサの場合には、量子井戸に形成されるサブバンド

間の遷移を光検出に用いており、且つ、量子井戸構造に対して横方向から光を入射させる必要があるため、HgCdTeフォトダイオードに比べて量子効率が低いという問題がある。

【0006】したがって、本発明は、量子効率の高い新規で簡単な構成の光検知器を実現することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】図1は本発明の原理的構成図であり、この図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。

## 図1参照

上記目的を達成するため、本発明は、光検知器において、特定の光の感光波長に対応するバンドギャップを持つカーボンナノチューブ6、7あるいはその混合物のいずれかを受光部に用いることを特徴する。

【0008】半導体特性を示すカーボンナノチューブは、特定の光の感光波長に対応するバンドギャップを持っており、且つ、このバンドギャップは、大気の透過率の関係から一般的な赤外線検出波長帯である3～5μm帯及び8～10μm帯の赤外線に良く対応しているので効率の高い量子型の光検知器、特に、赤外線検知器を構成することが可能になる。

【0009】この場合、カーボンナノチューブ6、7のバンドギャップは、カーボンナノチューブの直徑dに依存し、直徑dが大きいほど狭バンドギャップとなる。因に、d = 2.5nmで、Eg = 0.3eV ( $\lambda \approx 4.1 \mu\text{m}$ ) となる。なお、カーボンナノチューブ6、7は純粹なカーボンナノチューブである必要はなく、フラー

ンとの混合物でも良い。

【0010】この場合の検出原理は、一対の対向電極2、3を介してカーボンナノチューブ6、7に一定電流(バイアス)を流した状態において、赤外線がカーボンナノチューブ6、7に入射すると電子正孔対が発生し、カーボンナノチューブ6、7の伝導度が変化する。この伝導度の変化は、入射する赤外線の強度に依存するため、赤外線が入射しない場合との差を検知することにより赤外線の検知が可能になる。

【0011】さらに、カーボンナノチューブ6、7は化学的に安定で機械強度が強いばかりでなく、ナノスケールの微細粒子として特性を維持したまま単独で存在できるため、信号読出回路基板等の基板1に直接配置でき、受光部と信号読出回路が別々のハイブリッド検知器に見られる動作温度と室温とのサーマルサイクルによる結合電極の切断や短絡といった問題が発生することがなくなる。

【0012】また、受光部を、互いに異なった感光波長に対応するバンドギャップを持つ複数のカーボンナノチューブ6、7で構成することによって、検知波長の多波長化、即ち、多色化が可能になる。

【0013】また、この様な受光部を、1次元或いは2次元のいずれかに配置することによって、フォトダイオードアレイとすることができます。さらに、ポリゴンミラー等の受光部を走査する手段を設けることによって、更に次元を上げることができる。

【0014】また、上述の光検知器を製造するために、基板1上に厚さ或いは径のいずれかを制御した触媒金属4、5を有する一对の対向電極2、3を設け、この一对の対向電極間方向に電界を掛けながら成長させることによって、一对の対向電極2、3間に成長したカーボンナノチューブ6、7を受光部とすることができる。

【0015】この場合、触媒金属4、5の厚さ、あるいは径を特定の大きさに変化させることによって、カーボンナノチューブ6、7の径を変化させ、任意のバンドギャップを持つようにすることができ、任意の波長の検出が可能になる。

【0016】また、一对の対向電極2、3に設ける触媒金属4、5の厚さ或いは径のいずれかを互いに異なる特定の複数種類の大きさに変化させることによって、複数の波長を一度に検知することができる。

【0017】また、異なる複数の波長帯の受光部が形成できることから、ブランク放射体の分光分布における複数の波長の受光強度を結ぶ線の傾斜角から検知対象物の絶対温度の同定することができる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】ここで、図2乃至図7を参照して、本発明の実施の形態の光検知器を説明するが、まず、図2及び図3を参照して、本発明の実施の形態の光検知器の製造工程を説明する。なお、各図は、工程要所における光検知器における1受光部分の概略的斜視図である。

#### 図2(a) 参照

まず、CCD(Charge Coupled Device)等の素子を形成した信号読出シリコン基板11上に、Au層12を堆積させたのち、厚さが、例えば、2.5nmのNi層を堆積させ、このNi層をバーニングすることによってNi触媒層13を形成する。なお、図示を省略しているが、Au層12は、信号読出シリコン基板11に形成した素子に電気的導通をとるためのコンタクトホールを有する層間絶縁膜を介して堆積せるものである。

#### 【0019】図2(b) 参照

次いで、再び全面にAu層14を堆積させたのち、厚さが、例えば、6.3nmのNi膜を堆積させ、このNi層をバーニングすることによってNi触媒層15を形成する。

#### 【0020】図2(c) 参照

次いで、再び、全面にAu層16を堆積させる。

#### 【0021】図3(d) 参照

次いで、堆積層を、幅W=5μm、長さL=5μm、高

さH=0.5μmの直方体状にエッチングすることによって、間隔D=15μmで対向する一对の対向電極17、18を形成する。

#### 【0022】図3(e) 参照

次いで、熱CVD法を用いて、H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>の混合ガスを流した状態で、基板温度を800~900°Cとし、基板バイアスを200Vとし、一对の対向電極17、18の対向方向に沿った電界を印加することによって、Ni触媒層13、15を起点とする二種類の径のカーボンナノチューブ19、20を成長させ、この二種類の径のカーボンナノチューブ19、20を受光部とする。

【0023】この場合、成長した二本のカーボンナノチューブ19、20の直径は、起点となるNi触媒層13、15の膜厚或いは幅の小さい方の値にほぼ等しくなるので、約、2.5nmと6.3nmの直径となる。

#### 【0024】図4 参照

図4は、シングルウォールカーボンナノチューブのバンド・ギャップの直径依存性を示す図(必要ならば、Nature, vol. 391, p. 59-61, 1 January 1998参照)であり、二本のカーボンナノチューブ19、20の直径dを夫々2.5nm及び6.3nmとすることによって、3~5μm帯及び8~10μm帯に感度を持たせることができる。

#### 【0025】図5 参照

図5は、上記の受光部を2次元マトリクス状の配置して形成して二次元フォトダイオードアレイとした光検知器であり、各受光部の検出出力を対向電極17、18を介して信号読出シリコン基板11に設けた信号読出回路によって読み出すものである。なお、ここでは、カーボンナノチューブ19のみを図示している。

#### 【0026】図6 参照

図6は、本発明の実施の形態の光検知器の等価回路図であり、並列接続されたカーボンナノチューブ19、20からなる光可変抵抗21、22に対して電源23から一定のバイアスを印加した状態で、電流計24によって光可変抵抗21、22の伝導度の変化を読み取るものである。

【0027】即ち、各光可変抵抗21、22にバイアスを印加し、それぞれのバンドギャップに対応した波長の赤外線を入射すると、各光可変抵抗21、22において光電変換され、対向電極間に赤外線強度に対応する電流の信号が流れれる。この信号を信号読み出し回路を経由して読み出すことによって、赤外線を検知することができる。

【0028】また、本発明の実施の形態の光検知器は、二波長の信号を検出できることから、赤外線放出物体の絶対温度を知ることができるので、この原理を図7を参照して説明する。

#### 【0029】図7 参照

図7は、ブランク放射体の分光分布図である。ある温度

を持つ物体から放射される赤外線を黒体放射と仮定すると、放射される赤外線の分光分布は下記のプランクの放射法則に従う。

$$E(\lambda, T) = (C_1 / \lambda^3) \{ 1 / [ \exp(C_2 / \lambda T) - 1 ] \}$$

但し、 $C_1 = 2\pi h c^2 = 3.73 \times 10^1$  [W/cm<sup>2</sup>],

$$C_2 = ch/k = 1.438 \times 10^4$$
 [\mu mdeg]

なお、Eは黒体の分光放射発散度、hはプランク定数、kはボルツマン定数、cは光速、Tは黒体の絶対温度、及び、λは放射される赤外線の波長である。

【0030】この式より求めた放射エネルギーの波長特性が図7に示す分光分布図であり、図より放射エネルギーの波長プロファイルは物体の温度により異なっていることが理解できる。

【0031】ここで、物体から放射される赤外線の二波長以上の放射エネルギーを観測し、波長プロファイルを特定することができれば、物体の絶対温度を推定できる。即ち、上記の二つのカーボンナノチューブ19、20の直径は夫々2.5nm及び6.3nmであり、それに対応するバンド・ギャップは、0.3eV及び0.12eVであり、波長換算では、夫々、約4μm及び約10μmとなる。

【0032】この4μmにおける強度と10μmにおける強度を結ぶ線の傾きを求め、この傾きと一致する分光分布を求めることによって、照射物体の絶対温度を推定することが可能になる。なお、異なった波長を独立に測定するためには、フィルタを切り替えて測定を行うか、或いは、異なった波長の信号を独立に読み出せる複数の信号読出回路を設ければ良い。

【0033】以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は実施の形態に記載した構成及び条件に限られるものではなく、各種の変更が可能である。例えば、上記の実施の形態においては、感光波長として3～5μm帯と8～10μm帯を採用しているが、このような波長に限られるものではなく、いかなる波長帯を用いても良いものである。

【0034】また、上記の実施の形態においては、二波長を検出する光検知器を例に説明しているが、赤外線を検出するだけの一波長でも良く、或いは、絶対温度をより正確に測定できるように三波長以上の受光部を構成しても良い。

【0035】また、上記の実施の形態においては、カーボンナノチューブを受光部に用いているが、同等のバンドギャップを持つフラーレンや、フラーレンとカーボンナノチューブとの混成による受光部を用いても良い。

【0036】また、上記の実施の形態においては、二次元フォトダイオードアレイとして説明しているが、受光部を一次元状に配置して一次元フォトダイオードアレイとしても良く、その場合に、ポリゴンミラー等を用いて

一次元フォトダイオードアレイを走査して二次元フォトダイオードアレイ的に使用しても良いものである。

【0037】また、上記の実施の形態においては、触媒金属をNiによって形成しているが、Niに限られるものではなく、Fe或いはCo等のカーボンナノチューブの成長において触媒作用のある他の金属を用いても良いものである。

【0038】また、上記の実施の形態においては、対向電極の母体をAuによって形成しているが、Auに限られるものではなく、Auと同様にカーボンナノチューブの成長において触媒作用のないPt、Cu、Al等の金属を用いても良いものである。

【0039】また、上記の実施の形態においては、カーボンナノチューブを熱CVD法によって成長させているが、熱CVD法に限られるものではなく、プラズマCVD法等の他の成長方法を用いても良いものである。

【0040】ここで、再び図1を参照して、改めて本発明の詳細な特徴を説明する。再び、図1参照

(付記1) 特定の光の感光波長に対応するバンドギャップを持つカーボンナノチューブ6、7あるいはその混合物のいずれかを受光部に用いることを特徴する光検知器。

(付記2) 上記特定の光の感光波長が、可視光或いは赤外線のいずれかであることを特徴とする付記1記載の光検知器。

(付記3) 上記受光部を、互いに異なった感光波長に対応するバンドギャップを持つ複数のカーボンナノチューブ6、7あるいはその混合物のいずれかで構成することを特徴とする付記1または2に記載の光検知器。

(付記4) 上記受光部を、1次元或いは2次元のいずれかに配置したことを特徴とする付記1乃至3のいずれかに記載の光検知器。

(付記5) 上記受光部を走査する手段を設けたことを特徴とする付記4記載の光検知器。

(付記6) 受光部に用いるカーボンナノチューブ6、7を、厚さ或いは径のいずれかを制御した触媒金属4、5を有する一対の対向電極2、3間に成長したカーボンナノチューブ6、7を受光部に用いることを特徴とした光検知器の製造方法。

(付記7) 上記触媒金属4、5の厚さ、あるいは径を特定の大きさに変化させ、カーボンナノチューブ6、7の径を変化させることによってバンドギャップを変化させて特定の波長に感度を持つ受光部を形成することを特徴とする付記6記載の光検知器の製造方法。

(付記8) 上記一対の対向電極2、3に設ける触媒金属4、5の厚さ或いは径のいずれかを互いに異なる特定の複数種類の大きさに変化させ、カーボンナノチューブ6、7の径を複数種類に変化させることによってバンドギャップを複数種類に変化させたことを特徴とする付記

6記載の光検知器の製造方法。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、光検知器の受光部にカーボンナノチューブを用いることにより、ほぼ連続的にバンドギャップを変化させられるため、異なる波長帯の検知が可能になり、異なる複数の波長帯の受光部が形成できることから検知対象物の絶対温度の同定が可能になり、安価で量子効率の高い光検知器の実用化に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理的構成の説明図である。

【図2】本発明の実施の形態の光検知器の途中までの製造工程の説明図である。

【図3】本発明の実施の形態の光検知器の図2以降の製造工程の説明図である。

【図4】カーボンナノチューブのバンドギャップの直径依存性の説明図である。

【図5】本発明の実施の形態の光検知器の概略的斜視図である。

【図6】本発明の実施の形態の光検知器の等価回路図である。

【図7】本発明の実施の形態の光検知器における絶対温度特定原理の説明図である。

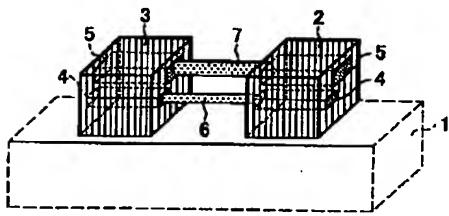
\* 【符号の説明】

- |    |            |
|----|------------|
| 1  | 基板         |
| 2  | 対向電極       |
| 3  | 対向電極       |
| 4  | 触媒金属       |
| 5  | 触媒金属       |
| 6  | カーボンナノチューブ |
| 7  | カーボンナノチューブ |
| 11 | 信号読出シリコン基板 |
| 12 | Au層        |
| 13 | Ni触媒層      |
| 14 | Au層        |
| 15 | Ni触媒層      |
| 16 | Au層        |
| 17 | 対向電極       |
| 18 | 対向電極       |
| 19 | カーボンナノチューブ |
| 20 | カーボンナノチューブ |
| 21 | 光可変抵抗      |
| 22 | 光可変抵抗      |
| 23 | 電源         |
| 24 | 電流計        |

\*

【図1】

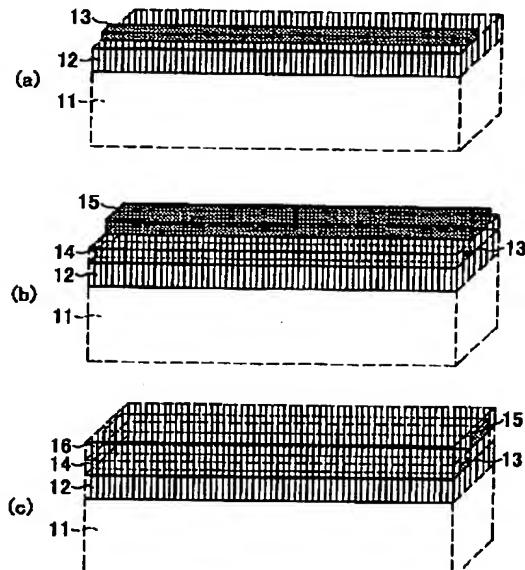
本発明の原理的構成の説明図



- |         |               |
|---------|---------------|
| 1: 基板   | 5: 触媒金属       |
| 2: 対向電極 | 6: カーボンナノチューブ |
| 3: 対向電極 | 7: カーボンナノチューブ |
| 4: 触媒金属 |               |

【図2】

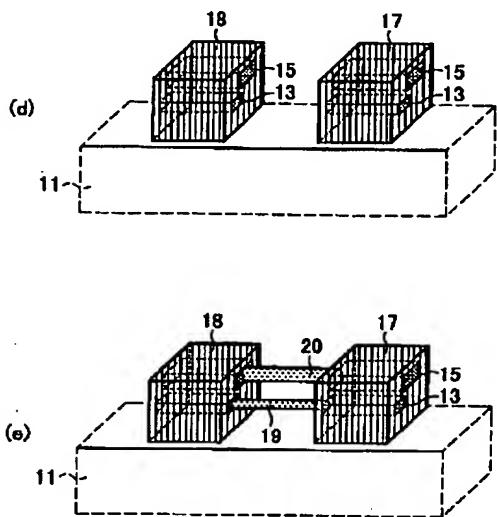
本発明の実施の形態の光検知器の途中までの製造工程の説明図



- |                |           |
|----------------|-----------|
| 11: 信号読出シリコン基板 | 14: Au層   |
| 12: Au層        | 15: Ni触媒層 |
| 13: Ni触媒層      | 16: Au層   |

【図3】

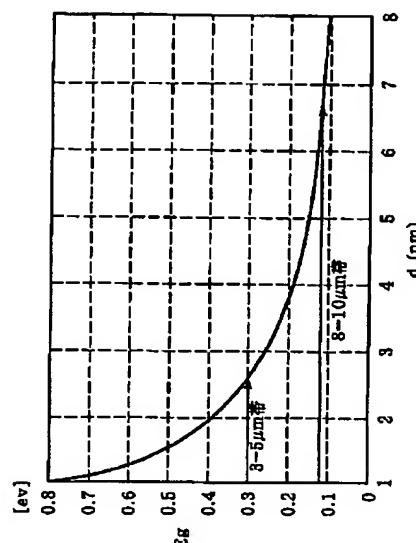
本発明の実施の形態の光検知器の図2以降の製造工程の説明図



11:信号読み出シリコン基板  
13:Ni触媒層  
15:Ni触媒層  
17:対向電極  
18:対向電極  
19:カーボンナノチューブ  
20:カーボンナノチューブ

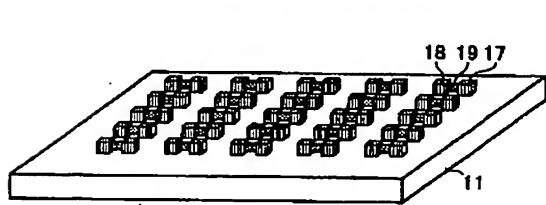
【図4】

カーボンナノチューブのバンドギャップの直径依存性の説明図



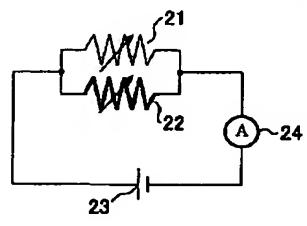
【図5】

本発明の実施の形態の光検知器の概略的斜視図



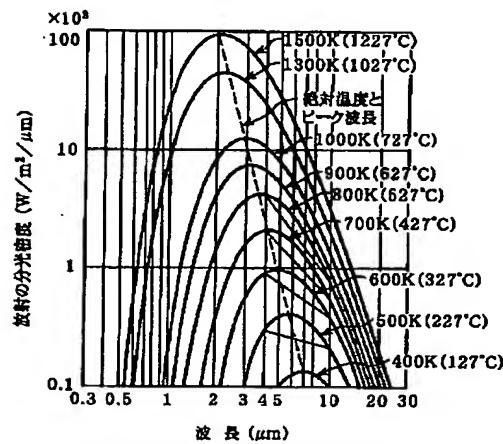
【図6】

本発明の実施の形態の光検知器の等価回路図



【図7】

本発明の実施の形態の光検知器における絶対温度特定原理の説明図




---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2G065 AA04 AB02 BA14 BA40  
 4G146 AA11 AD28  
 4M118 BA07 CA14 CA16 CA40 CB20  
 5F088 AA11 AB01 BB03 CB05 CB18  
 DA05 EA04 EA06 FA05 FA14  
 GA04 LA01